

Є.Є. Гвоздієвський¹, Р.О. Денисюк¹, В.М. Томашик², З.Ф. Томашик²

Хімічна обробка CdTe та твердих розчинів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ і $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ водними розчинами HNO_3 – HI –лактатна кислота

¹Житомирський державний університет імені Івана Франка;

²Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України

Методом диску, що обертається, досліджено кінетику процесів розчинення CdTe, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ в йодвиділяючих травильних композиціях HNO_3 – HI –лактатна кислота. Визначено залежності швидкості травлення вказаних матеріалів від концентрації окиснювача та органічного розчинника. Оптимізовано склади поліруючих травників і режими хіміко-динамічного полірування поверхні досліджуваних напівпровідникових матеріалів. Встановлено вплив вмісту Zn та Hg у складі твердих розчинів на якість отриманої поверхні у травильних сумішах.

Ключові слова: напівпровідник, тверді розчини, монокристал, травник, поверхня, хімічне травлення, полірування.

Стаття постуила до редакції; прийнята до друку 15.03.2016.

Вступ

Напівпровідникові матеріали типу $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, зокрема кадмій телурид і тверді розчини на його основі, широко застосовуються як матеріал для виготовлення сонячних елементів, детекторів рентгенівського та γ -випромінювання, елементів ІЧ-оптики та підкладок для епітаксійного нарощування шарів $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. Незважаючи на широке практичне використання вказаних матеріалів та виготовлення на їх основі приладів, існують технологічні проблеми при виборі оптимальних складів поліруючих травильних композицій як для хіміко-механічного, так і для хіміко-динамічного полірування. Саме тому виникає необхідність проведення комплексних досліджень процесів, які проходять на границі розділу вказаних напівпровідників з різними активними середовищами з метою створення нових травильних композицій та режимів модифікації поверхні напівпровідникових матеріалів типу $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ [1-2].

Хімічне травлення напівпровідників є однією з найпоширеніших операцій при хімічній обробці у виробництві напівпровідникових приладів та інтегральних мікросхем. Воно також використовується при дослідженні і практичному використанні напівпровідників для очистки поверхні від забруднень і оксидів та видалення з поверхні порушеного при механічній обробці шару. Хімічне

травлення має ряд суттєвих переваг в порівнянні з іншими методами обробки. Його відносна простота і доступність реалізації не потребує складного і дорогого обладнання. Процес забезпечує швидке проведення і достатньо надійне отримання кінцевих результатів, що робить його універсальним для обробки різноманітних напівпровідникових матеріалів [3].

Попередні експерименти та аналіз складу травильних композицій показали перспективність використання потрійних систем на основі галогенідних кислот та різних окиснювачів для різноманітних обробок поверхні CdTe, $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ [4-6].

Метою даної роботи є встановлення кінетики фізико-хімічної взаємодії монокристалів CdTe і твердих розчинів $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ з йодвиділяючими водними розчинами HNO_3 – HI –лактатна кислота, визначення концентраційних меж травильних композицій за їх дією на поверхню напівпровідника та швидкості розчинення вказаних матеріалів, розробка і оптимізація складів поліруючих травильних композицій і створення методик та режимів обробки досліджуваних напівпровідників розробленими травниками з метою отримання високоякісної полірованої поверхні кристалів.

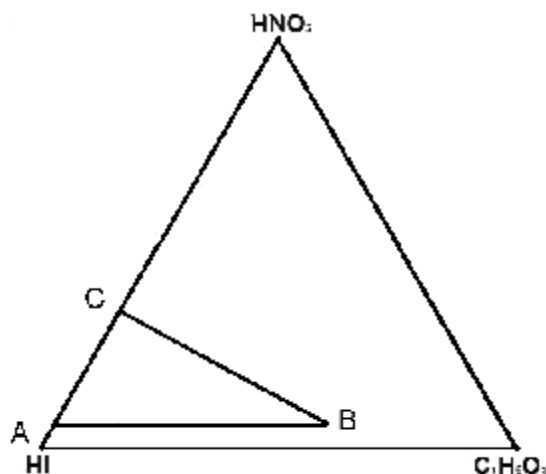


Рис. 1. Досліджуваний концентраційний інтервал водних розчинів HNO_3 – HI – $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ при об'ємному співвідношенні компонентів $\text{HNO}_3 : \text{HI} : \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ у вершинах А, В, С відповідно: А – 5 : 95 : 0; В – 5 : 35 : 60; С – 25 : 75 : 0.

I. Експериментальна частина

Для досліджень використовували монокристалічні неорієнтовані зразки нелегованого CdTe n -типу провідності, вирощеного методом

Бріджмена, а також тверді розчини $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$, $\text{Zn}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$. Площа монокристалічних пластин складала $\approx 0,5 \text{ см}^2$, а їх товщина – 1,5–2 мм. Після механічного полірування пластини приклеювали піцеїном неробочою стороною на кварцові підкладки. Перед дослідженням із зразків видаляли порушення при різці та шліфуванні шар товщиною 80 мкм в травнику того ж складу, в якому проводили подальше розчинення в установці для хіміко-динамічного полірування (ХДП). Одночасно розчиняли 3–4 зразки. Протравлені пластини промивали спочатку в 0,1 М розчині $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ для повного розчинення йоду з поверхні, потім в дистильованій воді і висушували на повітрі.

Швидкість розчинення визначали за зменшенням товщини кристалу до і після травлення годинниковим індикатором ІЧ-1 з точністю $\pm 0,5$ мкм, причому розходження в вимірюваній товщині, як правило, не перевищувало 5 %. Лімітуючі стадії процесу розчинення матеріалів визначали із залежностей швидкості травлення від температури ($T = 283\text{--}303 \text{ K}$) та від швидкості обертання диску ($22\text{--}122 \text{ хв}^{-1}$).

Для приготування травильних композицій використовували 57 %-ну йодидну, 70 %-ну нітратну та 80 %-ну лактатну кислоти ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) (всі реактиви марки “х.ч.”). Розчини готували безпосередньо перед процесом травлення і витримували 60–120 хв. для встановлення хімічної рівноваги взаємодії між

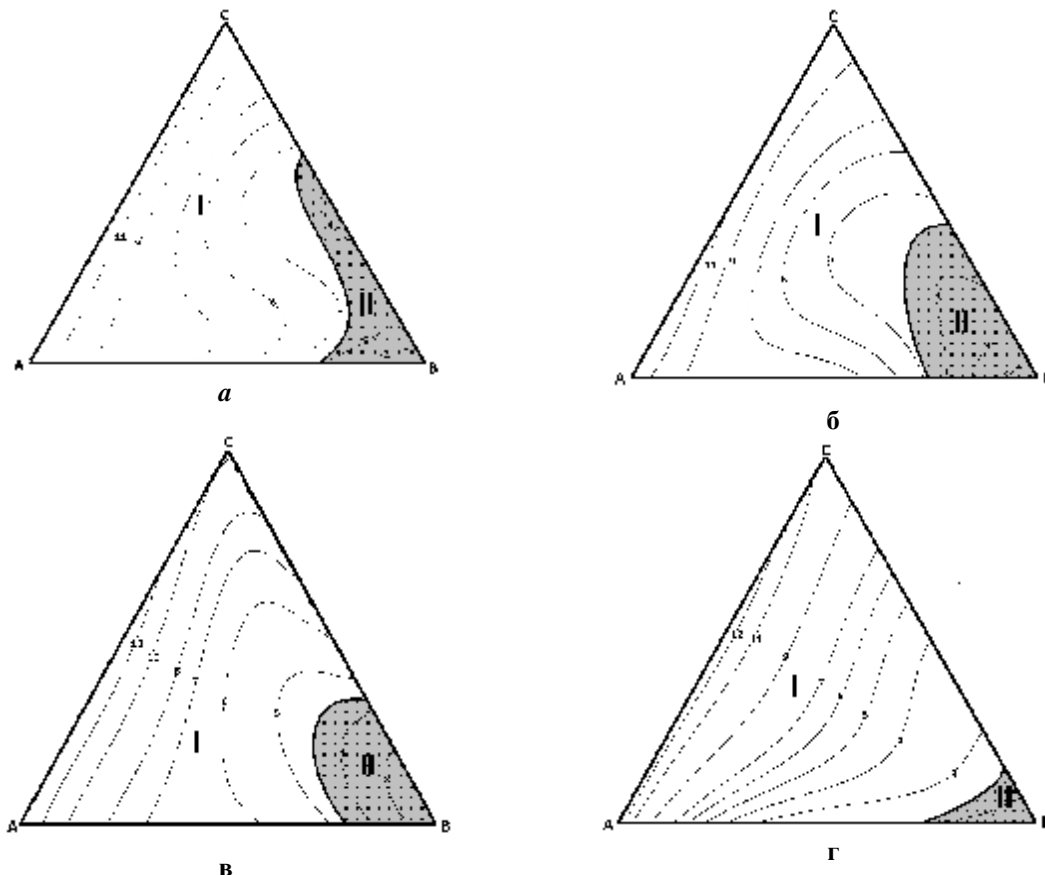


Рис. 2. Поверхні однакових швидкостей травлення (мкм/хв) CdTe (а), $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ (б), $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ (в), $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ (г) ($T = 297 \text{ K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) при об'ємному співвідношенні ($\text{HNO}_3 : \text{HI} : \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) у вершинах А, В, С відповідно: А – 5 : 95 : 0; В – 5 : 35 : 60; С – 25 : 75 : 0.

компонентами суміші.

Для вивчення мікрорельєфу і структури поверхні пластин після травлення використовували універсальний контрольний мікроскоп ZEISS JENATECH INSPECTION з цифровою відеокамерою при збільшенні від $25\times$ до $1600\times$ та механічний контактний метод визначення шорсткості поверхні за допомогою профілографа ДЕКТАК 3030 AUTO II.

За результатами попередніх експериментальних досліджень обрано концентраційні інтервали розчинів, в яких травильні композиції HNO_3 – HI – $C_3H_6O_3$ є гомогенними, а швидкості травлення монокристалів CdTe, $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ не прямували до нульових значень. Вивчення взаємодії напівпровідникових матеріалів з розчинами системи HNO_3 – HI – $C_3H_6O_3$ проводили в концентраційному інтервалі із співвідношенням компонентів (в об. %): $(5-25) HNO_3 : (35-95) HI : (0-60) C_3H_6O_3$ при $T = 297 K$ та $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$ (рис. 1).

Концентраційні залежності швидкості травлення CdTe, $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ побудовано з використанням математичного планування експерименту на симплексах, при цьому було виявлено області розчинів з поліруючими (область I) та селективними (область II) властивостями по відношенню до досліджуваних напівпровідників.

Видно, що швидкість розчинення зразків у вказаних розчинах змінюється від 2 до 12 мкм/хв. Максимальні значення швидкості травлення характерні для розчинів із найбільшим вмістом HI (кут А) концентраційного трикутника, а мінімальні – з найбільшим вмістом лактатної кислоти (кут В) (рис. 2).

Для розчинів, з об'ємним вмістом компонентів (об. %): $(5-25) HNO_3 : (35-95) HI : (0-60) C_3H_6O_3$, встановлено, що при низькій концентрації цинку спостерігається зменшення швидкості травлення ($Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ – 2 – 11 мкм/хв), що може бути

пов'язано із ущільненням структури монокристалу у зв'язку з меншим атомним радіусом Zn. При збільшенні вмісту цинку до 10 ат. % спостерігається збільшення швидкості травлення ($Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ – 2 – 12 мкм/хв) при однакових складах травильних сумішей. Швидкість розчинення CdTe в досліджуваних травниках становить 2 – 11 мкм/хв.

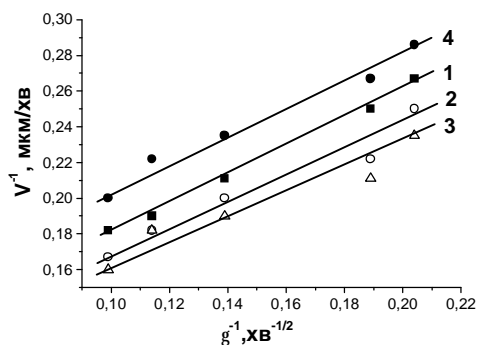
Селективні травники (рис. 2, область II) розчиняють зразки зі швидкістю 2-4 мкм/хв з утворенням ямок круглої форми на полірованій поверхні.

На рис. 3, а представлено залежності швидкості розчинення CdTe, $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$, $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ та $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ при $293 \pm 0,5 K$ від швидкості обертання диску в поліруючому розчині з вмістом (об. %): 10 % HNO_3 + 75 % HI + 15 % $C_3H_6O_3$.

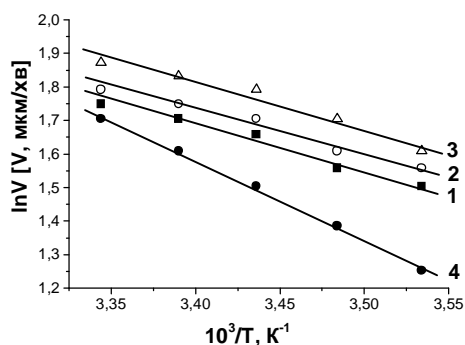
Видно, що розчинення монокристалів в досліджуваному травнику проходить за дифузійним механізмом, оскільки відповідні прямі прямують в початок координат або відтинають незначний відрізок на осі ординат.

Температурна залежність швидкості розчинення вказаних напівпровідників, побудована в координатах $\ln v \sim 1/T$ (рис. 3, б), дала можливість з використанням рівняння Арреніуса розрахувати значення уявної енергії активації процесу для всіх досліджуваних матеріалів, яка становить $E_a < 30 \text{ кДж/моль}$ (табл. 1), що підтверджує дифузійний механізм розчинення досліджуваних напівпровідників в поліруючому розчині.

За отриманими експериментальними результатами визначено склади травильних композицій, що мають поліруючі властивості по відношенню до поверхні монокристалів CdTe та твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ і $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$, при цьому шорсткість полірованої поверхні (R_z) не перевищує 50 нм. Розроблено методику хімічної обробки поверхні напівпровідників, яка включає очистку



а



б

Рис. 3. Залежність швидкості розчинення CdTe (1), $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ (2), $Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$ (3) та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ (4) від швидкості перемішування ($T = 293 K$) (а) і температури ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) (б) в розчині (в об. %) 10 % HNO_3 + 75 % HI + 15 % $C_3H_6O_3$.

Таблиця 1

Значення уявної енергії активації напівпровідників при поліруванні в розчині (в об. %) 10 HNO_3 + 75 HI + 15 $C_3H_6O_3$ ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$)

Напівпровідник	CdTe	$Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$	$Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te$	$Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$
E_a , кДж/моль	11,2	10,7	11,5	19,8

органічними розчинниками, процес травлення та фінішну промивку в розчинах, щорозчиняють залишки травильних сумішей.

Встановлено, що для отримання високоякісної полірованої поверхні CdTe, $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ методом ХДП можна використовувати розчини системи $HNO_3-HI-C_3H_6O_3$ з вмістом компонентів (в об. %) (5-25) HNO_3 : (35-95) HI : (0-60) $C_3H_6O_3$, а процес проводити в інтервалі температур 295-298 К при швидкості обертання диску 82 хв^{-1} .

Висновки

В результаті експериментальних досліджень,

розроблено йодвиділяючі травники, які характеризуються високою поліруючою здатністю. Побудовано поверхні однакових швидкостей розчинення (діаграми Гіббса) і встановлено границі існування поліруючих та селективних травників. Показано, що хіміко-динамічного полірування CdTe та твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ і $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ можна використовувати розчини з високим вмістом HI .

На основі температурних залежностей та залежностей від швидкості обертання диску встановлено, що процес полірування досліджуваних зразків знаходиться в дифузійній області. Розраховано значення уявної енергії активації процесу полірування для CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$.

- [1] Є.О. Білевич, В.М. Томашик, З.Ф. Томашик, С.Г. Даниленко, Фізика і хімія твердого тіла 1(2), 267 (2000).
- [2] З.Ф. Томашик, О.Р. Гуменюк, В.Н. Томашик, П.И. Фейчук, Конденсированные среды и межфазные границы 5(3), 248 (2003).
- [3] Б.Д. Луфт, В.А. Перевошиков, Л.Н. Возмилова, И.А. Свердлин, К. Г. Марин, Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников (Радио и связь, Москва, 1982).
- [4] Є.О. Білевич, В.М. Томашик, З.Ф. Томашик, С.Г. Даниленко, Фізика і хімія твердого тіла 1(2), 267 (2000).
- [5] З.Ф. Томашик, С.Г. Даниленко, П. Сифферт, В.Н. Томашик, П.И. Фейчук, Е.О. Билевич, Оптоэлектроника и полупров. техника 35, 57 (2000).
- [6] З.Ф. Томашик, Е.О. Билевич, В.Н. Томашик, Конденсир. среды и межфаз. границы 3(3), 237 (2001).

Е.Е. Hvozdiyevskyy¹, R.O.Denysyuk¹, V.M.Tomashyk², Z.F.Tomashik²

Chemical Treatment of CdTe and Solid Solution $Zn_xCd_{1-x}Te$ and $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ and Aqueous Solutions of HNO_3-HI -Lactate Acid

¹Zhytomyrsky State University named after Ivan Franko;

²Institut Semiconductor Physics. VE Lashkarev NAS of Ukraine

The method of disk rotating kinetics of dissolution processes CdTe, $Zn_xCd_{1-x}Te$ and $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ in yodvydilyayuchyh etching compositions HNO_3-HI -lactate acid. The dependence of etching rate of said material concentration oxidizer and organic solvent. Optimized polishing compositions herbalists and modes chemical dynamic polishing of semiconductor materials studied. The influence of Zn and Hg content in the composition of solid solutions on the quality of the resulting surface etching mixtures.

Keywords: semiconductor solid solutions, single crystal, herbalist, surface, chemical etching, polishing.